

J. Clin. Chem. Clin. Biochem.
Vol. 23, 1985, pp. 293–301

Mineral- und Spurenelemente im menschlichen Urin

Von P. Schramel, G. Lill und S. Hasse

*Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH,
Institut für Angewandte Physik, Physikalisch-Technische Abteilung, Oberschleißheim*

(Eingegangen am 22. Oktober 1984/4. Februar 1985)

Zusammenfassung: Mittels ICP (Inductively Coupled Plasma)- und DCP (Direct Current Plasma)-Emissionsspektroskopie wurden in etwa hundert 24-Stunden-Sammelurin-Proben eines Referenzkollektivs (Alter zwischen 20 und 50 Jahre) die Konzentrationen der Elemente Al, B, Ca, Fe, K, Li, Mg, Na, P und Zn untersucht. Die dabei erhaltenen Werte können auf Grund der großen Probenzahl als „Referenzwerte“ angesehen werden. Es wurden die Mittelwerte sowie der Bereich, bezogen auf Volumen (Konzentration) als auch bezogen auf 24 Stunden (Ausscheidung), angegeben. Für den Bereich der Arbeitsmedizin werden solche physiologische Referenzwerte für die Elemente Ba, Sr und Ti und einige Werte für Belastungsfälle gezeigt. Mittels voltammetrischer Bestimmungsmethoden werden zusätzlich Durchschnittswerte für Cd, Co, Ni und Pb angegeben.

Mineral and trace elements in human urine

Summary: Mineral and trace elements (Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Na, P and Zn) in 24 hour human urine samples from approximately 100 healthy persons (age between 20 and 50 years) were analysed by ICP (Inductively Coupled Plasma) and DCP (Direct Current Plasma) emission spectroscopy. The obtained values can be taken as "reference values" owing to the large number of individual samples. Mean values and the range of substance concentrations and substance excretion per 24 hours are given. Physiological reference values are reported for Ba, Sr and Ti, which are of particular interest in the field of occupational medicine; examples of increases in these three elements as a result of exposure at the work place are also given. Additionally some average values for Cd, Co, Ni and Pb have been measured by a voltammetric technique.

Einführung

Für den Bereich der Mineral- und Spurenelementanalytik in menschlichen Urinproben – speziell für die Klinische Chemie und Arbeitsmedizin – bietet die ICP (Inductively Coupled Plasma)- bzw. DCP (Direct Current Plasma)-Emissionsspektroskopie eine ganze Reihe von Vorteilen im Vergleich zu den konventionellen Techniken der Flammen-Emission und -Absorption. Sie liegen einerseits in der Möglichkeit, mehr relevante Elemente zu bestimmen und andererseits, bei Verwendung eines Simultanspektrometers, in der Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung von medizinisch relevanten Elementen bei einem relativ

niedrigen Probenverbrauch (5–10 ml für die hier behandelten Elemente) sowie in der kurzen Analysendauer (etwa 5 min/Probe). Darüber hinaus ist die Plasma-Emissionsspektroskopie im Gegensatz zur Flammen-Emissions- und Absorptionsspektrometrie eine relativ störungsarme Methode – vor allem hinsichtlich von chemischen Matrixeinflüssen – so daß derartige Bestimmungen auch mit einem hohen Grad an Richtigkeit und Reproduzierbarkeit durchgeführt werden können. Nicht zuletzt ist das Fehlen jeglicher Probenvor- oder -aufbereitung auch ein entscheidender Faktor für die praktische Anwendung im Labor. Damit treten auch keinerlei Probleme mit Blindwerten aus Reagentien o. ä. auf.

Die bei diesen Anregungsverfahren für die Emissionsspektroskopie bekannten Störungen wie Linien- und Bandenkoinzidenzen, Untergrundbeeinflussung, Linienumkehr und Zerstäubereffekte spielen bei den hier betrachteten Elementen entweder keine Rolle oder sind auf Grund der relativ einheitlichen Matrix beherrschbar.

Aus diesen Gründen soll hier die Anwendung dieser analytischen Verfahren für die Bestimmung der Elemente Al, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Na, P, Zn sowie die von Ba, Sr und Ti vorgestellt werden. Da es für aussagekräftige Diagnosen über die Urinausscheidung im Bereich der Klinischen Chemie und dem der Arbeitsmedizin meist notwendig ist, 24-h-Sammelurin-Proben zu verwenden, wurden für diese Untersuchungen etwa 100 Sammelurin-Proben eines Normalkollektivs (Männer und Frauen, Alter zwischen 20–50 Jahre) analysiert. Auf Grund der großen Probenzahl können die dabei erhaltenen Werte als „Referenzwerte“ angesehen werden.

Besonders für den Bereich der Arbeitsmedizin (hier speziell hinsichtlich möglicher Arbeitsplatzbelastungen) wurden die Elemente Ba, Sr und Ti miteinbezogen, da es für diese Elemente keine andere vergleichbare analytische Methode gibt, die es gestattet, den physiologischen und den arbeitsmedizinisch relevanten Konzentrationsbereich im Urin zu erfassen. Aus dem gleichen Grund werden mittels voltammetrischer Technik gemessene Werte für die Elemente Cd, Co, Ni und Pb angegeben. Das Element Li gewinnt auf Grund seiner vermuteten Essentialität immer mehr an Bedeutung (1).

Das Interesse der Klinischen Chemie und der Arbeitsmedizin an der Untersuchung von Mineral- und Spurenelementen im Urin zur Diagnose oder zur Therapiekontrolle ist unbestritten (2–4), und in jedem Fall liefert die Plasma-Emissionsspektroskopie gleichzeitig eine Vielzahl von möglicherweise wichtigen Informationen, die mit keiner anderen Technik in der Routine zu erhalten sind.

Material und Methoden

Probensammlung und -vorbereitung

An etwa 100 Personen eines Referenzkollektivs — ohne wesentliche Erkrankung oder Medikamenteneinnahme — im Alter zwischen 20–50 Jahren (etwa gleiche Anzahl von männlichen und weiblichen Probanden) wurden vorher mit verdünnter HNO₃ gereinigte Polyethylen-Flaschen zur Urinsammlung ausgegeben. Die Sammlung wurde wegen der Praktikabilität jeweils an einem Wochenende durchgeführt. Unmittelbar nach der Abgabe wurde die totale Urinmenge bestimmt. Unter ständigem Rühren wurde daraus ein Aliquot von 100 ml entnommen und mit 10 ml hochreiner HNO₃ (sub boiling destilliert) angesäuert und bis zur Analyse tiefgefroren (–25 °C). Vor der Analyse

wurden die Proben wieder aufgetaut und für die Elemente Al, B, Ba, Cu, Fe, Li, Mn, Ti und Zn ohne weitere Behandlung der Messung zugeführt. Sr wurde in einer 1:10-Verdünnung gemessen, für die Elemente Ca, K, Mg, Na und P wurde eine 1:50-Verdünnung hergestellt. Auch diese Verdünnungen wurden jeweils mit HNO₃ im Verhältnis 1:10 angesäuert. Es sollte hier hervorgehoben werden, daß diese Verdünnungen von den eingestellten Gerätekonfigurationsgrößen abhängig sind. Bei Optimierung dieser auf Urinproben können alle Elemente auch in der konzentrierten Probe gemessen werden. Für die voltammetrische Bestimmung von Cd, Co, Ni und Pb ist eine vollständige Zerstörung der organischen Bestandteile notwendig, so daß hier mit Veraschung der Urinprobe gearbeitet werden muß.

Dafür wurde eine modifizierte Druckveraschung (5) mit HNO₃ durchgeführt. Dazu wurden 5 ml Urin in ein Quarzveraschungsglas pipettiert und gefriergetrocknet (Produkttemperatur etwa 10 °C). Zu dem trockenen Material wurden 4 ml HNO₃, 0,5 ml HClO₄ und 0,1 ml H₂SO₄ gegeben, das Quarzglas in die Druckveraschungsapparatur eingesetzt und 12 Stunden bei 140 °C verascht. Die Aufschlußlösung wurde in einen Quarztiegel umgefüllt und auf einer Heizplatte (200 °C) zum Trocknen eingedampft; anschließend wurden 4 × je 0,5 ml HClO₄ einpipettiert und jeweils wieder zum Trocknen eingedampft, um das organische Material vollständig zu zerstören. Der Rückstand wurde schließlich mit 20 µl HClO₄ und 10 ml H₂O aufgenommen, dies stellte dann die Probenlösung dar (pH = 2,0) (6). Die Blindwerte der gesamten Prozedur liegen für Cd und Co bei 0,2 ng/Aufschluß, für Ni bei 5 ng/Aufschluß und für Pb bei 2 ng/Aufschluß.

Analytische Methoden

ICP-Emissionsspektroskopie

a) Sequenz-Spektrometer

Die Elemente Ba, Sr und Ti wurden, da diese Elemente nicht im Simultanspektrometer installiert waren, mit Hilfe des Sequenzspektrometers JY 38 (Instruments S.A.) gemessen (7, 8). In Tabelle 1 sind die zur Messung verwendeten Wellenlängen angegeben.

Tab. 1. Verwendete Wellenlängen am ICP-Sequenzspektrometer.

Element	Wellenlänge (nm)
Ba	455,40
Sr	407,77
Ti	334,94

b) Simultan-Spektrometer

Zur Bestimmung der Elemente B, Ca, Cu, Fe, Mg, P und Zn stand ein Simultanspektrometer JY 48 (Instruments S.A.) zur Verfügung (9, 10). Tabelle 2 zeigt die zur Messung verwendeten Wellenlängen.

In beiden Fällen (Sequenz- und Simultangerät) wurde mit adäquater Korrektur des Untergrunds gearbeitet. Als Zerstäuber wurde ein Ringspaltzerstäuber mit Pt-Ir-Kapillare (Instruments S.A.) mit wassergekühlter Zerstäuberkammer (11) eingesetzt. Durch die Verwendung einer peristaltischen Pumpe in der Probenzuleitung ist der Probenverbrauch auf etwa 0,9 ml/min reduziert (12). Es wurde in allen Fällen mit einem Ar/H₂-Gemisch (Volumenanteil 0,935/0,065) (13) für alle Gase (Kühl-, Plasma- und Aerosolträgergas) gearbeitet. Darüber hinaus waren für alle Gasströmungen elektronische Mass Flow-Regler (11) zur besseren Stabilität der Emissionssignale eingebaut. Die Zeitdauer für eine Analyse (3 Wiederholungen) beträgt am Sequenzgerät etwa 1,5 min/Probe und Element (Integrationszeit 1 s) und am Simultanspektrometer etwa 4 min/Probe (Integrationszeit 10 s).

Tab. 2. Verwendete Wellenlängen am ICP-Simultan-spektrometer.

Element	Wellenlänge (nm)
B	249,67
Ca	393,37
Cu	324,75
Fe	259,94
Mg	279,55
P	253,56
Zn	213,85

Puls-Höhe:	50 mV	
Scan-Rate:	5 mV/s	(Cd, Pb)
	2 mV/s	(Co, Ni)
pH der Lösung:	2,0	(Cd, Pb)
	9,0	(Co, Ni-Dimethylglyoxim-Komplex)

Die normalen Kunststoff- oder Glaszellen der Elektroden wurden gegen solche aus hochreinem Quarz getauscht, um die Blindwerte zu reduzieren.

DCP-Emissionsspektroskopie

Für die quantitative Bestimmung der Elemente Al, K, Li und Na wurde ein DCP-Spektrometer Spectra Span VI (Beckman) eingesetzt (14). Dieses Gerät besitzt als Anregungsquelle ein Gleichstromplasma (= DCP) und in der Optik ein *Echelle*-Gitter mit Prisma extrem hoher Auflösung. Im Gegensatz zum Originalgerät wurde auch hier mit elektronischen Mass Flow-Reglern für die einzelnen Ar-Gasströme (2 × Anode, 1 × Kathode und 1 × Aerosolträgergas) gearbeitet. Zur Reduzierung des Probenbedarfs von 4 ml/min auf 0,9 ml/min wurde hier ebenfalls eine peristaltische Pumpe (Gilson-Minipuls 2) eingebaut. Die Zeitdauer für eine Analyse (3 Wiederholungen und Multielementprogramm mit sequentieller Abarbeitung) beträgt für die Bestimmung von Al, K, Li und Na etwa 1,5 min (Integrationszeiten 0,5–2 s). Auch hier wurde mit adäquater Untergrundkorrektur gearbeitet. Die Messungen erfolgten auf den in Tabelle 3 angegebenen Wellenlängen.

Tab. 3. Verwendete Wellenlängen am DCP-Spektrometer.

Element	Wellenlänge
Al	396,15
K	766,49
Li	670,78
Na	568,82

Bei beiden Techniken (ICP und DCP) wurde die genaue Lage der Untergrundkorrektur durch Aufnahme eines Spektrums einer realen Urinprobe ermittelt. Die Auswertung der Messungen wurde in allen Fällen über die Peak-Höhenbestimmung (15) durchgeführt. Die Kalibrierung der Geräte erfolgte jeweils unter Matrixangleichung (Ca, K, Mg, Na, P) mit wässrigen Standardlösungen (Merck-„Titrisole“) in den geeigneten Konzentrationsbereichen. Kontrollmessungen mittels Standard-Addition für alle Elemente ergaben keine Abweichungen gegenüber den über Standardkurven ermittelten Konzentrationen, so daß prinzipiell auf die zeitaufwendige Standard-Additionsmethode verzichtet werden kann.

Voltammetrie

Nachfolgend aufgeführte Apparate und Bedingungen wurden für die Messungen verwendet:

Polarograph:	PAR 264	(Cd, Pb)
	PAR 384	(Co, Ni)
Elektrode:	SMDE 303	
Mode:	HMDE, DPASV	
Anreicherungs-potential:	–0,90 V	(Cd, Pb)
	–0,70 V	(Co, Ni)
Endpotential:	–0,45 V	(Cd, Pb)
	–1,20 V	(Co, Ni)
Spülzeit:	240 s	
Anreicherungszeit:	180 s	(Cd, Pb)
	300 s	(Co, Ni)

Ergebnisse und Diskussion

Die Tabellen 4 und 5 zeigen die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse. Sie sind dargestellt in Konzentrationen (Tab. 4) und in Ausscheidung/24 h (Tab. 5). Die Fehler bei der Analyse (bezogen auf 3 Wiederholungen) liegen im Bereich von 1–2% mit Ausnahme aller Elemente mit sehr niedrigen Konzentrationen (Bereich µg/l) wie Al, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Ti. Bei diesen Elementen können sie bis zu ±15–20% ansteigen. Die voltammetrischen Ergebnisse in Tabelle 4 stammen aus der Untersuchung einer Mischprobe von 50 24-h-Sammelurin-Proben (Durchschnittswert).

Der Vergleich mit den in der Literatur (2, 16) angeführten „Referenzwerten“ zeigt eine relativ gute Übereinstimmung bei den Matrixelementen (Mineralelemente). Anders ist die Situation erfahrungsgemäß bei den Spurenelementen. Hier ist durch die Verfeinerung der Analysentechniken einschließlich der Probenahme -lagerung und -aufbereitung eine eindeutige Tendenz zu niedrigeren Werten festzustellen (17, 18), was sich auch bei den hier vorliegenden Ergebnissen für praktisch alle Spurenelemente widerspiegelt. Die Unterschiede in der Anzahl der untersuchten Urine für die verschiedenen Elemente ergeben sich aus der Tatsache, daß nicht immer alle Elemente in einer Probe bestimmt wurden. Wie bereits erwähnt, wurden die Konzentrationen von Cd, Co, Ni und Pb aus einer Mischprobe aus 50 Proben (des jeweils 24-h-Sammelurin) bestimmt, so daß hier eine Bereichs-angabe nicht gegeben werden kann.

In diesem Zusammenhang ist auch von Interesse, daß bei der statistischen Auswertung der Ergebnisse keine signifikanten Unterschiede zwischen den männlichen und weiblichen Testpersonen festgestellt werden konnten.

Die Abbildungen 1–15 zeigen die Häufigkeitsverteilungen der Urinmengen/24 h, die Kreatininausscheidung/24 h (19, 20, 21) und die Ausscheidungen/24 h für die untersuchten Elemente mit Ausnahme von Al, Cd, Co, Ni, Pb, Ti, da es dort auf Grund der äußerst niedrigen Werte nicht sinnvoll erschien.

Tab. 4. Konzentrationen von Mineral- und Spurenelementen im menschlichen Urin. (24-h-Sammelurin, Erwachsene).

Element	Bestimmungsmethode	Anzahl n	Mittelwert µg/l	SD	Mittelwert mg/l	SD	Bereich µg/l	Bereich mg/l	Literatur µg/l mg/l*
Al	DCP	50	15	12	—	—	5 — 30	—	300
Ba	ICP/seq.	25	4,5	4,2	—	—	0,2 — 12,7	—	10
Ca	ICP/sim.	105	—	—	195	82	—	70 — 390	280*
Cd	Voltammetrie	50	0,8	—	—	—	—	—	20
Co	Voltammetrie	50	0,45	—	—	—	—	—	—
Cu	ICP/sim.	105	12	3,4	—	—	2 — 20	—	350
	DCP								
Fe	ICP/sim.	105	11	14	—	—	2 — 70	—	250
	DCP								
K	DCP	54	—	—	1982	640	—	660 — 3270	2300*
Li	DCP	40	58	50	—	—	10 — 300	—	300
Mg	ICP/sim.	105	—	—	135	79	—	40 — 426	175*
	DCP								
Na	ICP/seq.	40	—	—	3584	1370	—	1590 — 7022	2840*
	DCP								
Ni	Voltammetrie	50	1,5	—	—	—	—	—	100
P	ICP/sim.	105	—	—	525	288	—	220 — 1070	360*
	DCP								
Pb	Voltammetrie	50	21,5	—	—	—	—	—	50
Sr	ICP/seq.	25	240	181	—	—	27 — 798	—	400
Ti	ICP/seq.	25	1	—	—	—	—	—	100
Zn	ICP/sim.	105	450	240	—	—	180 — 850	—	450
<hr/>									
Kreatinin nach Jaffé (20)		50	—	—	1,3+	0,45+	—	0,44 — 2,41+	—

+ g/l

Tab. 5. Ausscheidung/24-h von Mineral- und Spurenelementen durch den menschlichen Urin (24-h-Sammelurin, Erwachsene).

Element	Bestimmungsmethode	Anzahl n	Mittelwert µg/24h	SD	Mittelwert mg/24h	SD	Bereich µg/24h	Bereich mg/24h	Lit. (2) µg/24h, mg/24h* Bereich	Lit. (16) Mittelwert µg/24h, mg/24h*
Al	DCP	50	20	16	—	—	7 — 40	—	—	—
Ba	ICP/seq.	25	6	6	—	—	0,2 — 21	—	—	—
Ca	ICP/sim.	105	—	—	261	149	—	65 — 510	130 — 330*	230*
	DCP									
Cu	ICP/sim.	105	17	5	—	—	3 — 35	—	3,6 — 32	18
	DCP									
Fe	ICP/sim.	105	15	20	—	—	3 — 98	—	40 — 150	100
	DCP									
K	DCP	54	—	—	3230	701	—	1070 — 5330	1368 — 3128*	2033*
Li	DCP	40	65	52	—	—	19 — 402	—	—	—
Mg	ICP/sim.	105	—	—	208	118	—	64 — 593	60 — 200*	118*
	DCP									
Na	ICP/seq.	40	—	—	4180	1526	—	1580 — 9050	2760 — 5060*	3506*
	DCP									
P	ICP/sim.	105	—	—	684	313	—	217 — 1470	800 — 2000*	—
	DCP									
Sr	ICP/seq.	25	332	318	—	—	24 — 1170	—	—	—
Zn	ICP/sim.	105	570	280	—	—	150 — 1400	—	138 — 722	407
	DCP									
<hr/>										
Kreatinin nach Jaffé (20)		54	—	—	1900	558	—	810 — 3300	—	1 — 1,5 g/24h (19)

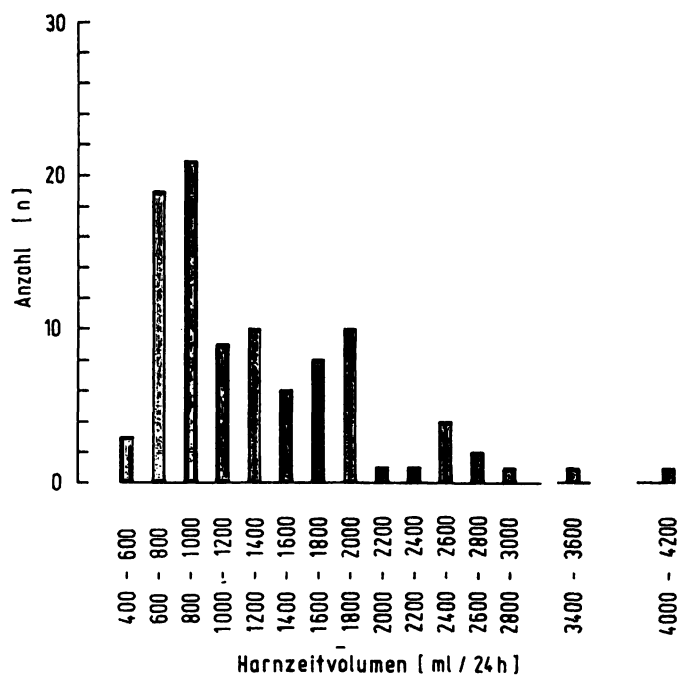


Abb. 1. Häufigkeitsverteilung der Harnzeitvolumina.

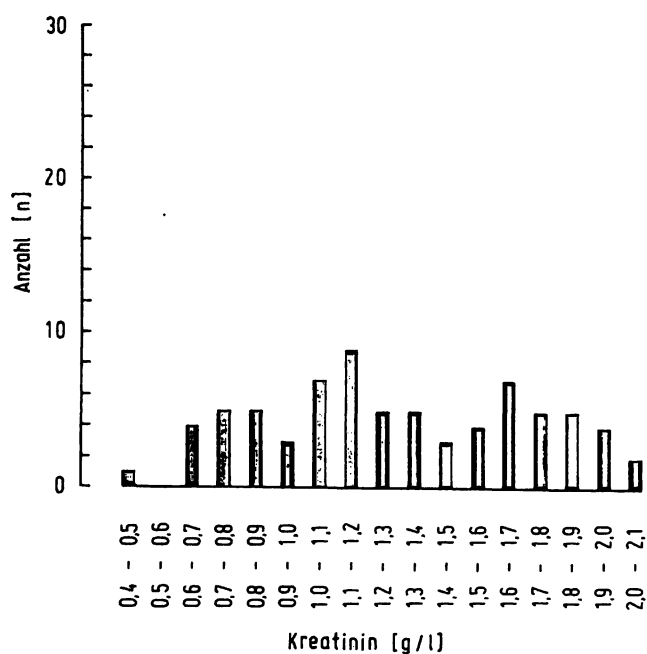


Abb. 2. Häufigkeitsverteilung der gemessenen Kreatinin-Konzentration (in g/l Urin).

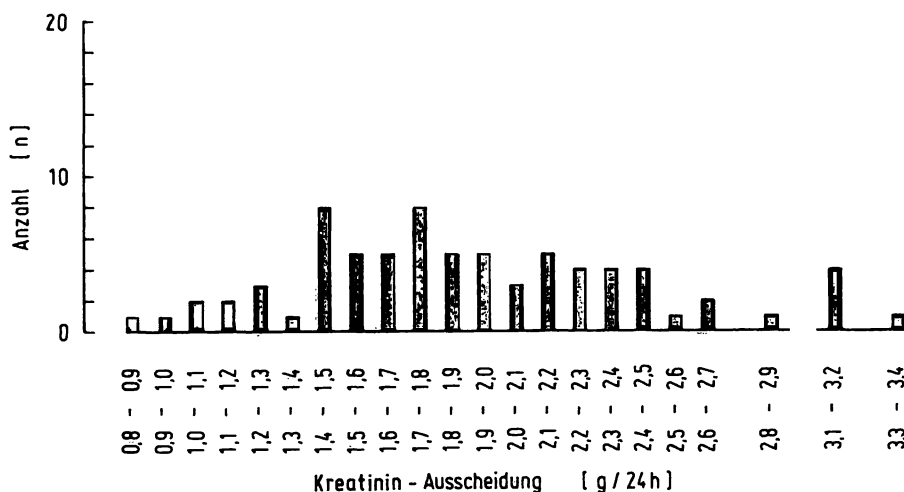


Abb. 3. Häufigkeitsverteilung der gemessenen Kreatinin-Ausscheidung im Urin/24 h.

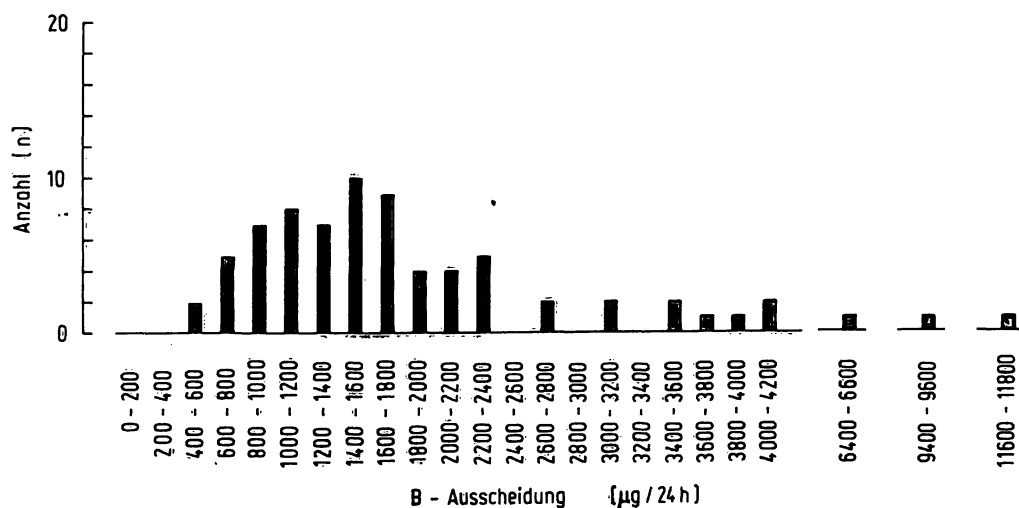


Abb. 4. Häufigkeitsverteilung der Bor-Ausscheidung durch den Urin.

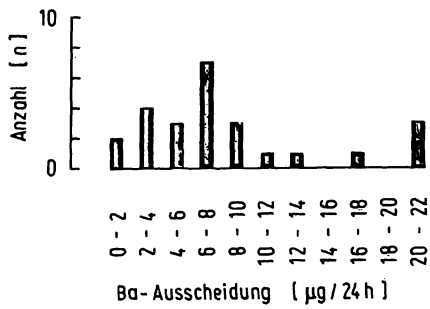


Abb. 5. Häufigkeitsverteilung der Barium-Ausscheidung durch den Urin.

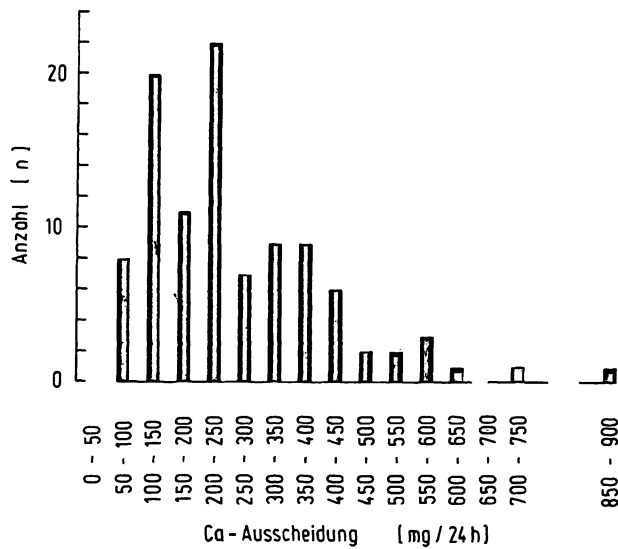


Abb. 6. Häufigkeitsverteilung der Calcium-Ausscheidung durch den Urin.

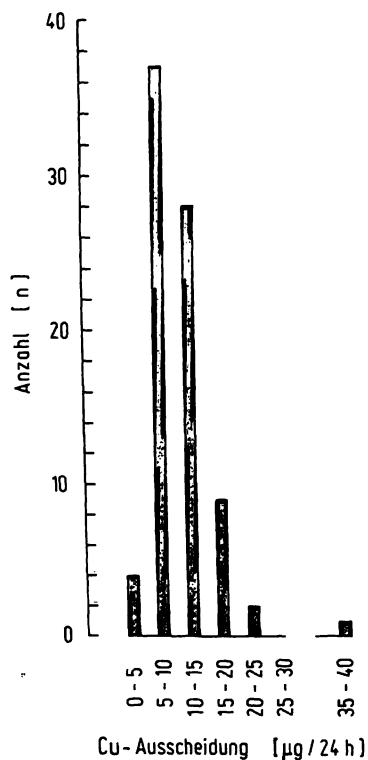


Abb. 7. Häufigkeitsverteilung der Kupfer-Ausscheidung durch den Urin.

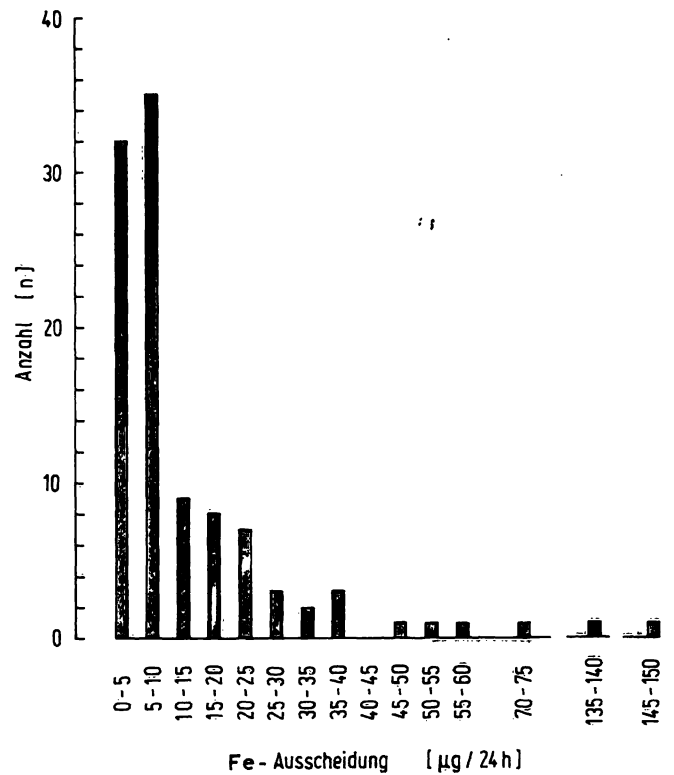


Abb. 8. Häufigkeitsverteilung der Eisen-Ausscheidung durch den Urin.

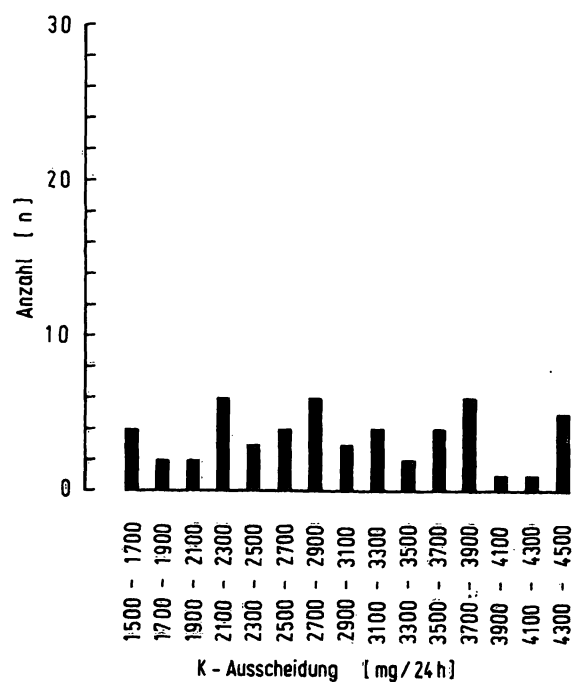


Abb. 9. Häufigkeitsverteilung der Kalium-Ausscheidung durch den Urin.

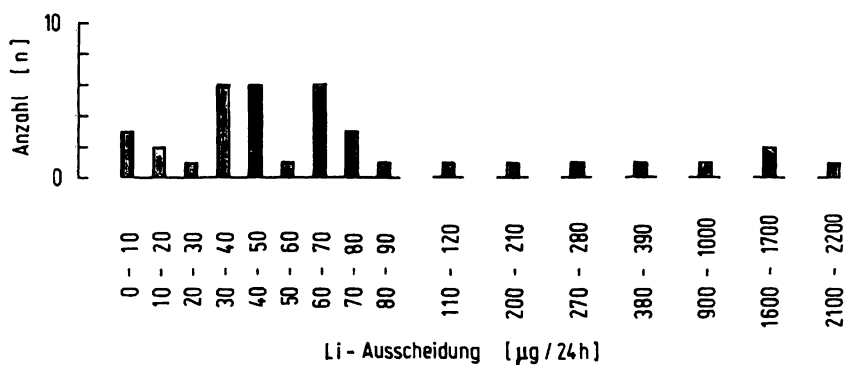


Abb. 10. Häufigkeitsverteilung der Lithium-Ausscheidung durch den Urin.

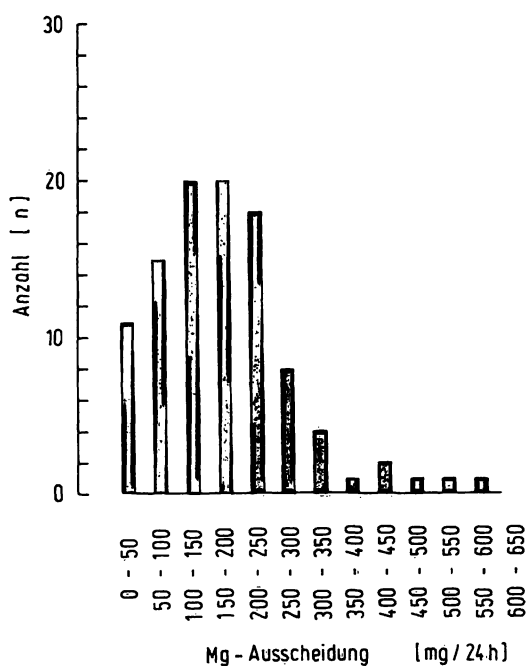


Abb. 11. Häufigkeitsverteilung der Magnesium-Ausscheidung durch den Urin.

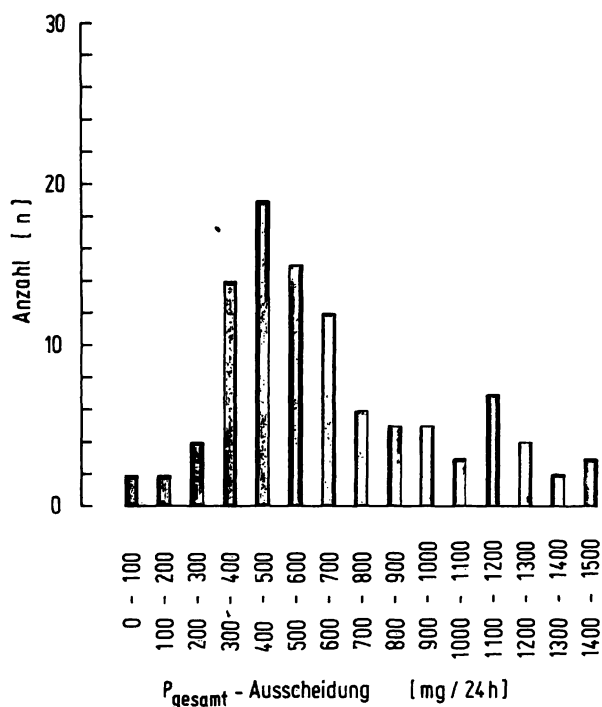


Abb. 13. Häufigkeitsverteilung der Phosphor-Ausscheidung durch den Urin.

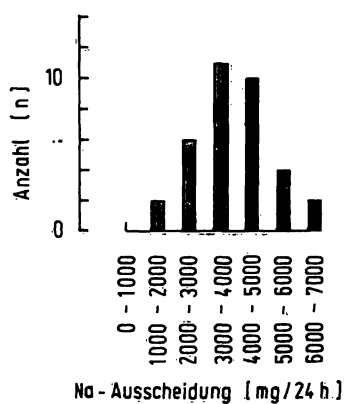


Abb. 12. Häufigkeitsverteilung der Natrium-Ausscheidung durch den Urin.

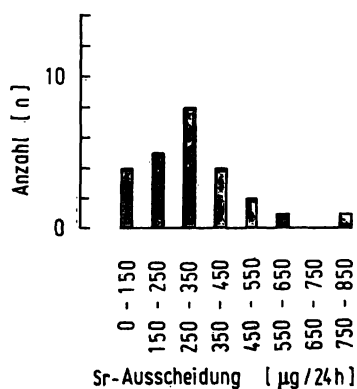


Abb. 14. Häufigkeitsverteilung der Strontium-Ausscheidung durch den Urin.

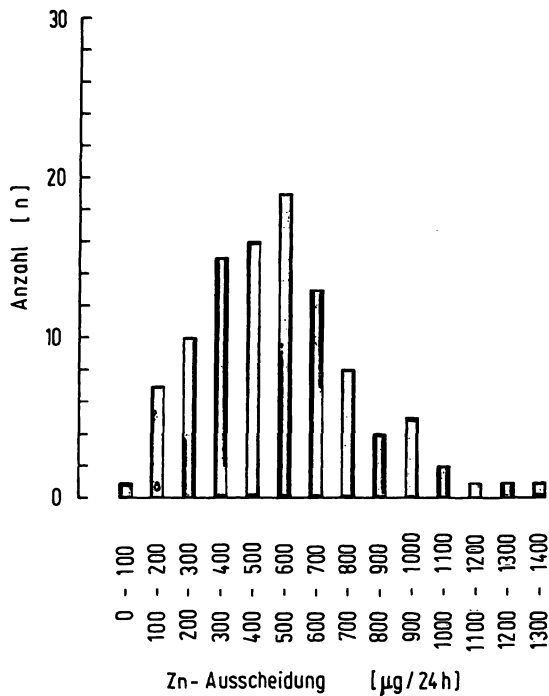


Abb. 15. Häufigkeitsverteilung der Zink-Ausscheidung durch den Urin.

Wegen der in der Praxis oft üblichen Bezugnahme von gemessenen Mineral- und Spurenelementkonzentrationen auf den Kreatinin-Wert bei willkürlich genommener Urinprobe (d. h. nicht 24-h-Sammelurin) wurden die Korrelationen Kreatinin/Element X gerechnet. Dabei ergab sich nur für Kreatinin/P (Abb. 16) und Kreatinin/Zn (Abb. 17) ein Korrelationskoeffizient >0.9 . Alle anderen Elemente zeigen Koeffizienten <0.8 .

In diesem Zusammenhang soll auch auf die Notwendigkeit hingewiesen werden, zur aussagekräftigen Urin-Analytik nur 24-h-Sammelurin zu verwenden, da die Mineral- und Spurenelementkonzentrationen starken tageszeitlichen Schwankungen unterworfen sind, die sehr stark von den Trink- und Essgewohnheiten des jeweiligen Probanden und natürlich auch von dessen Nierenfunktion abhängig sind. Abbildung 18 zeigt am Beispiel eines Probanden eine zeitliche Abhängigkeit der Konzentration einiger Elemente.

Tabelle 6 zeigt schließlich einige arbeitsmedizinische Daten für Ba- und Ti-belastete Personen. Dabei handelt es sich bei den Probanden 1–5 um Schweißer, die mit dem neuen „Open Air“-Verfahren arbeiten, bei dem der Fülldraht lösliches Barium enthält. Damit finden sich auch lösliche Ba-Verbindungen im Schweißrauch und können somit vom Schweißer aufgenommen werden. Bei dem Probanden 6 handelt es sich um einen Arbeiter, der Titan-Dämpfen ausgesetzt war.

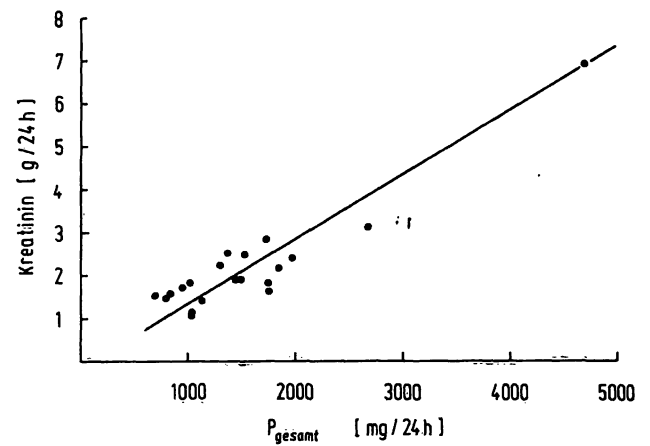


Abb. 16. Korrelation zwischen Kreatinin- und Phosphor-Ausscheidung.

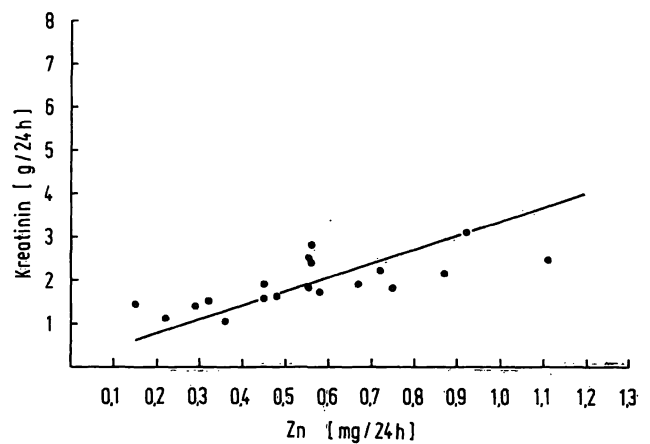


Abb. 17. Korrelation zwischen Kreatinin- und Zink-Ausscheidung.

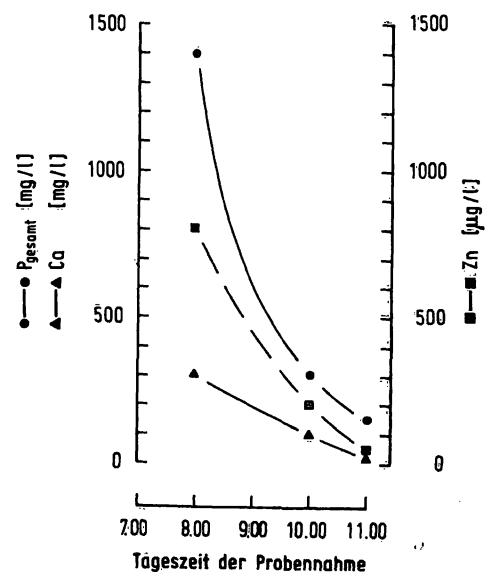


Abb. 18. Verlauf der Konzentration von Ca (▲—▲), P (●—●) und Zn (■—■) in zeitlicher Abhängigkeit von der Probennahme.

Tab. 6. Beispiele für Ba- bzw. Ti-Belastungen am Arbeitsplatz (in µg/l Urin).

Proben/ Element	Ba	Ti	„Normal“- werte
1	122	—	4,5
2	26	—	—
3	62	—	—
4	185	—	—
5	198	—	—
6	—	13	1

Die hier vorliegenden Ergebnisse zeigen unserer Meinung nach deutlich, daß sowohl ICP- als auch DCP-Emissionsspektroskopie sehr gut für die Bestimmung einiger wichtiger Mineral- und Spurenelemente im menschlichen Urin herangezogen werden können (Tab. 7). Dies gilt insbesondere für die medizinische, einschließlich der arbeitsmedizinischen, Diagnostik und Therapiekontrolle (z. B. zeigen *Morbus-Wilson*-Patienten eine Cu-Ausscheidung von > 100 µg/24 h), da sowohl der physiologische Bereich als auch ein eventueller Krankheits- oder Belastungsfall auf Grund der hohen Nachweisstärke dieser Verfahren deutlich unterschieden werden können. Die Grenzen der Verfahren werden natürlich für die physiologischen Bereiche von Elementen wie Cd, Co, Ni und Pb erreicht, so daß in diesen Fällen immer andere, geeignetere Techniken wie z. B. die Voltammetrie oder die flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie ein-

Tab. 7. Nachweisgrenzen der Elemente bei ICP- und DCP-Spektroskopie (gemessen in Urin-Proben).

Ele- ment	ICP (µg/l)	DCP (µg/l)	Voltammetrie (µg/l)
Al	50	5	
Ba	0,4	0,3	
Ca	0,4	0,7	
Cu	5	5	
Fe	5	5	
K	400	20	
Li	20	2	
Mg	0,2	0,2	
Na	10	3	
P	100	100	
Sr	0,1	0,3	
Ti	1	3	
Zn	5	10	
Cd			0,1
Co			0,2
Ni			1
Pb			2

gesetzt werden müssen. Insgesamt erscheint aber die Plasma-Emissionsspektroskopie für dieses Anwendungsgebiet besser geeignet zu sein als die in der Praxis übliche Flammen-Emissions- oder -Absorptionsspektroskopie. Allerdings sind die Geräte noch relativ teuer und erfordern auch höher qualifiziertes Bedienungspersonal, so daß der Einsatz im klinisch-chemischen Labor noch etwas problematisch erscheint.

Literatur

- Anke, M. (1984) Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology, Vol. III, pp. 421–465. (Brätter, P. & Schramel, P., eds.) Verlag W. de Gruyter, Berlin.
- Documenta Geigy, Wissenschaftliche Tabellen (1969) S. R. Geigy S. A., Basel.
- Iyengar, G. V., Kollmer, W. E. & Bowen, H. J. M. (1978) The Elemental Composition of Human Tissues and Body Fluids, Verlag Chemie, Weinheim.
- Bersin, Th. (1963) Biochemie der Mineral- und Spurenelemente, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main.
- Schramel, P., Wolf, A., Seif, R. & Klose, B.-J. (1980) Fresenius Z. Anal. Chemie, 302, 62–64.
- Hasse, S. & Schramel, P. (1983) Mikrochim. Acta III, 449–455.
- Schramel, P., Wolf, A. & Klose, B.-J. (1980) J. Clin. Chem. Clin. Biochem. 18, 591–593.
- Schramel, P. & Klose, B.-J. (1981) Fresenius Z. Anal. Chem. 307, 26–30.
- Schramel, P. & Xu, L. Q. (1982) ICP Inf. Newsl. 7, 429–440.
- Schramel, P. & Xu, L. Q. (1983) Fresenius Z. Anal. Chem. 314, 671–677.
- Schramel, P. (1984) Fresenius Z. Anal. Chem. 319, 229–239.
- Schramel, P. & Ovcár-Pavlu, J. (1979) Fresenius Z. Anal. Chem. 298, 28–31.
- Schramel, P., Fischer, R., Wolf, A. & Hasse, S. (1981) ICP Inf. Newsl. 8, 401–408.
- Boorn, A. W., Bosshart, R. E., Karlinski, T. J., Babis, J. & Zander, A. T. (1983) Plasma Line 4, 4–13.
- Schramel, P., Klose, B.-J. & Hasse, S. (1982) Fresenius Z. Anal. Chemie 310, 209–216.
- Pantelides, C., Boenigk, H. E. & Janke, W. (1975) Infusionstherapie 2, 377–386.
- Cornelis, R. & Versieck, J. (1980) Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology, Vol. I, pp. 587–600, (Brätter, P. & Schramel, P., eds.) Verlag W. de Gruyter, Berlin.
- Stoepler, M. (1984) Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology, Vol. III, pp. 539–537 (Brätter, P. & Schramel, P., eds.) Verlag W. de Gruyter, Berlin.
- Seelig, H. P. & Wüst, H. (1969) Ärztl. Lab. 15, 34–38.
- Schirmeister, J., Willman, H. & Kiefer, H. (1964) Dtsch. Med. Wochenschr. 87, 1018–1024.
- Sarre, H. (1959) Nierenkrankheiten, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

Dr. Peter Schramel
Gesellschaft für Strahlen-
und Umweltforschung mbH
Physikalisch-Technische Abteilung
Arbeitsgruppe „Spurenelementanalytik“
Ingolstädter Landstraße 1
D-8042 Oberschleißheim

